

WEST[Help](#)[Logout](#)[Main Menu](#)[Search Form](#)[Result Set](#)[Show S Numbers](#)[Edit S Numbers](#)[First Hit](#)[Previous Document](#)[Next Document](#)[Full](#)[Title](#)[Citation](#)[Front](#)[Review](#)[Classification](#)[Date](#)[Reference](#)[Claims](#)[KWIC](#)**Document Number 2**

Entry 2 of 2

File: DWPI

May 6, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1994-186255

DERWENT-WEEK: 199423

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of nitrous oxide for anaesthetic gas etc - rocket fuel
combustion assistant semiconductor cleaner by cooling and sepg. reaction
prod. of ammonia and oxygen@ in presence of steam, into non-condensing gases,
cooling using liq. oxygen@ etc

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC[MITK]

PRIORITY-DATA:

1992JP-0275914

October 14, 1992

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 06122506 A

May 6, 1994

N/A

004

C01B021/22

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DESCRIPTOR

APPL-NO

APPL-NO

JP06122506A

October 14, 1992

1992JP-0275914

N/A

INT-CL (IPC): C01B 21/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP06122506A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. is effected by cooling and sepg. reaction prod. gas obtd. by reacting ammonia and oxygen in the presence of steam, into noncondensing gases e.g. nitrous oxide, nitrogen, and oxygen and water, cooling the non-condensing gases using liq. O2 as a refrigerant to separate nitrous oxide, and supplying the vaporised refrigerant to the reactor as an oxygen source for the reaction with steam and ammonia.

The concn. of steam at the inlet of the reactor is pref. at least 50 vol.%.

USE/ADVANTAGE - The nitrous oxide may be used as an anaesthetic gas, combustion assistant for rocket fuels, and cleaning agent for semiconductors. The liq. O2 used as a refrigerant when sepg. nitrous oxide from O2 and N2 does not have to be discarded or treated but may be used as an O2 source for the reaction with steam and ammonia.

In an example, to a reaction tube with an inside dia. of 2.8 cm packed with 500 g of a CuO-MnO2 catalyst, ammonia, oxygen, and steam were supplied in a vol. ratio of 3 : 3 3.1 : 93.9, and reacted. The reaction temp. was 300 deg.C, the space velocity was 3000/hr, and the reaction pressure was 0.5 kg/cm2-G. The reaction prod. gas at the outlet of the reaction tube was cooled to 30 deg.C. The gas phase contained 75.2 vol.% nitrous oxide, 13.5 vol.% nitrogen, and 11.3 vol.% oxygen and ammonia was not detected and only a

trace of ammonia was detected in the liq. phase.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPARATION NITROUS OXIDE ANAESTHETIC GAS ROCKET FUEL COMBUST
ASSIST SEMICONDUCTOR CLEAN COOLING SEPARATE REACT PRODUCT AMMONIA OXYGEN@
PRESENCE STEAM NON CONDENSATION GAS COOLING LIQUID OXYGEN@

DERWENT-CLASS: B06 E36 K04 L03 U11

CPI-CODES: B05-C03; B14-C07; E31-H04; K04-C01; L04-C09;

EPI-CODES: U11-A10; U11-C06A1B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M2 *01* Fragmentation Code C107 C108 C307 C520 C730 C800
C801 C802 C803 C804 C807 M411 M720 M903 M904 M910 N209 N261 N282 N301 N372
N373 N411 N441 N512 N513 N514 N520 P441 Q413 Q443 Q454 Q508 Specific Compounds
01881P Registry Numbers 1881P Chemical Indexing M2 *02* Fragmentation Code
A429 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M730 M903 M910
Q421 Registry Numbers 1549S Chemical Indexing M2 *03* Fragmentation Code A425
A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M730 M903 M910 Q421
Registry Numbers 1936S Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code C107 C108
C307 C520 C730 C800 C801 C802 C803 C804 C807 M411 M720 M903 M904 M910 N209
N261 N282 N301 N372 N373 N411 N441 N512 N513 N514 N520 P441 Q413 Q443 Q454
Q508 Specific Compounds 01881P Registry Numbers 1881P Chemical Indexing M3
02 Fragmentation Code A429 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805
C807 M411 M730 M903 M910 Q421 Registry Numbers 1549S Chemical Indexing M3
03 Fragmentation Code A425 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805
C807 M411 M730 M903 M910 Q421 Registry Numbers 1936S

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1549S; 1713S ; 1779S ; 1881P ; 1936S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-084447

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1994-146919

Main Menu		Search Form		Result Set		Show S Numbers		Edit S Numbers	
First Hit			Previous Document				Next Document		
Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Claims	KWIC
Help					Logout				

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122506

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 21/22

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-275914

(22)出願日 平成4年(1992)10月14日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 藤原 謙二

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

(72)発明者 脇村 和生

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

(72)発明者 加藤 寛

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 亜酸化窒素の製造方法

(57)【要約】

【構成】水蒸気の下にアンモニアおよび酸素を反応させて得られた反応生成ガスから水を冷却分離し、次いで液体酸素を冷媒として用いて亜酸化窒素を冷却分離した後、さらに、気化した該冷媒は、水蒸気およびアンモニアとの反応に供する酸素源として反応器へ供給することを特徴とする亜酸化窒素の製造方法。

【効果】アンモニア酸化法において、水蒸気の下にアンモニアの酸化源として用いる酸素を、得られた反応生成ガスから高濃度の亜酸化窒素を取得する際の冷媒として用いた液体酸素を、廃棄あるいは処理することなく全量利用でき、分離・精製までを含め多くの面で総合的に亜酸化窒素を工業的に有利に製造し得る方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水蒸気の下にアンモニアおよび酸素を反応させて得られた反応生成ガスを、亜酸化窒素、窒素および酸素等の非凝縮性ガスと水とに冷却分離し、次いで液体酸素を冷媒として用いて該非凝縮性ガスを冷却して亜酸化窒素を分離した後、さらに気化した該冷媒は、水蒸気およびアンモニアとの反応に供する酸素源として反応器へ供給することを特徴とする亜酸化窒素の製造方法。

【請求項2】請求項1記載の水蒸気が、反応器入り口濃度で50vol%以上である亜酸化窒素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は亜酸化窒素の製造方法に関する。詳しくは、アンモニアを水蒸気の下に酸素で酸化して亜酸化窒素を製造する方法に関する。

【0002】亜酸化窒素は麻酔ガスやロケット燃料用支燃剤あるいは半導体洗浄剤として有用な化合物である。

【0003】

【従来の技術】従来、亜酸化窒素の製造方法としては、(1)アンモニア酸化法、(2)硝酸アンモニウム分解法、(3)スルファミン酸と硝酸との反応による方法等が知られている。この内、アンモニア酸化法(1)は原料が安価なアンモニアと酸素であり、また、高収率が得られるために工業的には好ましい方法である。

【0004】この方法は酸素あるいは空気を使用して金属触媒上でアンモニアを200～500℃で酸化し、亜酸化窒素を製造する方法であり、使用する触媒は劣化することが知られている。この対策として、触媒の再生方法(特公昭30-1225号)が提案されている。また、触媒調製時の硝酸アンモニウムを完全に洗浄して劣化しにくい実用的な触媒調製方法(工業化学雑誌、64、11、1879(1961))等が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】反応はアンモニア-酸素あるいはアンモニア-酸素混合ガス(空気等)の爆発領域を避けるためにアンモニアの濃度が10vol%以下になるように酸素あるいは窒素で希釈して反応が行われる。この結果、80～90%の収率が得られるが、反応器出口の亜酸化窒素濃度は数%にすぎない。さらに酸素を80vol%以上使用し、その反応生成ガスを循環し、アンモニアだけを分割供給する方法(特公昭46-33210号)が提案されているが、この場合における亜酸化窒素濃度も40vol%程度が得られているにすぎない(触媒： Mn_2O_3 - Bi_2O_3)。

【0006】また、-89℃以下に冷却して亜酸化窒素と、酸素および窒素とを分離する冷却分離方法が知られているが、このように公知のアンモニア酸化法では反応ガス中の亜酸化窒素濃度が低いので、このような冷却分離方法では窒素および酸素に同伴する亜酸化窒素が多

く、全く経済性がない。そこで、工業的にはこの反応生成ガスは20Kg/cm²程度の高圧下において亜酸化窒素を水に溶解し、さらに常圧下に放出してより高濃度の亜酸化窒素を取り出す方法で濃縮される。この濃縮操作を繰り返すことにより亜酸化窒素をさらに濃縮する方法(特公昭36-10958号)がある。しかしこの方法では水への溶解度が小さいので大量の水を循環し、また、バージする必要がある好ましい方法とは言えない。

【0007】一方、硝酸を使用してシクロアルカノールを酸化する時に副生する排ガスから亜酸化窒素を冷却分離法で分離するにあたり、効率的な冷却方法(特開昭54-20994号)が開示されている。しかし、この方法では冷媒についての記載がないが、冷却に必要な熱量に相当する冷媒(一次冷媒)が気化し、その気化した冷媒は大気放出するかあるいは回収することが必要である。

【0008】このようにアンモニア酸化法において、高濃度の亜酸化窒素を高収率で取得し、さらに、冷却分離で使用する冷媒を極めて経済的に使用することができる亜酸化窒素の製造方法が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らはアンモニア酸化法において、水蒸気を共存させてアンモニアを酸化することにより、(1)活性の劣化がないこと、(2)水蒸気を水に凝縮するだけで80%以上の高濃度の亜酸化窒素を得る事ができること、(3)酸素あるいは窒素で爆発限界を避ける方法に比べ安全領域が大きく、より安全に運転できること、(4)水蒸気の熱容量が窒素や酸素よりも大きいこと、反応の温度制御が容易なこと、を本発明者らは既に見出ししている。さらに、本発明者らは亜酸化窒素の分離方法までを含めた効率的な製造方法を鋭意検討し、亜酸化窒素を液体酸素を用いて分離することにより気化する酸素が反応に供する酸素源として効率的に使用できることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明は、水蒸気の下にアンモニアおよび酸素を反応させて得られた反応生成ガスを、亜酸化窒素、窒素および酸素等の非凝縮性ガスと水とに冷却分離し、次いで液体酸素を冷媒として用いて該非凝縮性ガスを冷却して亜酸化窒素を分離した後、さらに、気化した該冷媒は、水蒸気およびアンモニアとの反応に供する酸素源として反応器へ供給することを特徴とする亜酸化窒素の製造方法である。

【0010】本発明で使用する触媒は、アンモニア酸化用触媒として知られている公知の触媒を使用することができる。驚くべきことに、水を添加すると、今まで触媒の劣化が認められた触媒においても、その劣化はないかあるいは極めて少ない。おそらく触媒上の硝酸痕のような被毒物質の洗浄効果あるいは触媒の酸化状態の保持効果のためと推測される。このような触媒の例としては、 CuO - MnO_2 系、 Bi_2O_3 系、 Fe_2O_3 - Bi_2O_3 - MnO_2 系、 MnO - CoO - NiO 系、 Ba_2O - CuO 系、 MnO_2 系、 Pr_2O_3 - Nd_2O_3 - CeO_3 系、 Pt

系が挙げられる。この中でもMn含有触媒が高活性であり好ましい。さらに調製が容易なCuO-MnO₂系が特に好ましい。これらの触媒は通常管型反応器へ充填され、水蒸気、アンモニアおよび酸素等の混合ガスが供給され、反応が行われる。

【0011】本発明の水蒸気の存在下にアンモニアを酸素で酸化反応せしめるに際し、反応器入り口での組成は、水蒸気濃度が50vol %以上にすることで特に触媒活性の劣化を抑制する効果があり望ましい。また、このアンモニアの酸化反応においてはアンモニアの濃度いかんでは爆発の危険性があり、そのアンモニアの爆発下限界は約15vol %で、この爆発領域を避けるために酸素あるいは窒素などで希釈して反応ガス中のアンモニア濃度を約15vol %以下にする必要があり、安全性の面からは10vol %以下が好ましい。このように酸素あるいは窒素などで希釈した場合には、アンモニア濃度が小さいため反応効率が悪く、さらには得られる反応生成ガス中の余分な酸素および窒素を亜酸化窒素と分離する必要がある。

【0012】しかしながら、本願発明における水蒸気濃度を少なくとも60vol %以上にすればアンモニアあるいは酸素のモル比にかかわらず爆発領域を回避することも見出している。このように反応器入り口において、水蒸気濃度が60vol %以上であれば前記した希釈用としての余分な酸素や窒素は必要がなく、容易に高濃度の亜酸化窒素を分離することができる。したがって、好ましい水蒸気の使用量は反応器入り口濃度で50vol %以上、さらに好ましくは60vol %以上である。

【0013】本発明の方法で使用するアンモニアは純粋なアンモニアは勿論のこと、アンモニア水溶液としても用いることができる。アンモニアの反応器入り口の濃度は上記したように、爆発領域を避けるために10vol %以下が好ましいが、水蒸気の使用量を60vol %以上にすることでその制限はなく、反応器入り口におけるアンモニアの濃度は1~30vol %であり、好ましくは1~20vol %の範囲である。

【0014】本発明で使用する酸化源としての酸素は純粋な酸素は勿論のこと、窒素を含んだ酸素や空気を用いることもできるが、上述したように、これ以上の窒素などで希釈された酸素を用いることは反応生成ガス中の亜酸化窒素濃度がさらに低くなるため避けるべきであり、好ましい酸素の使用量はアンモニア1モルに対し0.3~3モルである。

【0015】これらの水蒸気、アンモニアおよび酸素等の混合ガスの供給速度は、亜酸化窒素の選択率には影響を与えないが、供給速度が小さすぎると反応器が大きくなって不経済であり、また大きすぎるとアンモニアの転化率が低下する。したがってこれら混合ガスの供給速度は、0℃、1気圧の状態に換算した空間速度で100~100,000 /hr、好ましくは1,000~50,000 /hrの範囲である。

【0016】反応温度は200~500℃が好ましいが、高すぎると窒素酸化物(主に、NO、NO₂)の副生量が増加し好ましくない。さらに好ましくは250~450℃である。また、反応圧力は高圧の方が反応速度が早くなるが、反応器が高価になり不経済であり、通常は20Kg/cm²-G以下である。

【0017】このようにして反応を行って得た反応生成ガスは水の沸点以下に冷却され、亜酸化窒素、酸素および窒素等の非凝縮性ガスと水とに分離され、さらに必要に応じて精製工程を経て非凝縮性ガスから微量の窒素酸化物が除去される。ついで、この窒素酸化物が除去された非凝縮性ガスから公知の冷却分離法で高純度の亜酸化窒素が分離される。この冷却分離における圧力と温度は亜酸化窒素の物性にに基づき決定されるが、一般に、酸素および窒素はそれぞれ-118.6℃、-147.0℃以上では気体であり、亜酸化窒素は、例えば0℃の蒸気圧が30.3Kg/cm²-Gと高く、言い換えればこの蒸気圧に相当する亜酸化窒素が酸素および窒素と共に同伴されて失われる。したがって、この冷却分離における温度は亜酸化窒素の凝固点に近い温度が好ましいが、亜酸化窒素の凍結による装置の閉塞が起こらないような-10~-90℃、好ましくは-50~-90℃の温度で行えばよい。また、圧力については、高い方が気相における酸素および窒素の分圧を高くできるために、それらに同伴される亜酸化窒素の量が少なくなり好ましいが、装置がコスト高になる。したがって、1~40Kg/cm²-G、好ましくは10~30Kg/cm²-Gである。

【0018】ここで冷却分離法における冷媒として液体酸素を用いることが本発明において重要であり、上記した条件下に冷却分離塔へ導入される室温~80℃の非凝縮性ガスから亜酸化窒素を分離するのに必要な液体酸素量は、取得される亜酸化窒素1モルに対して2モル以上である。このようにして気化した酸素は、水蒸気の存在下にアンモニアの酸化源として反応器へ供給する。この際、気化した酸素はそのまま反応器へ供給してもよいが、冷却分離塔に導入される前段の非凝縮性ガスと熱交換して用いることにより、非凝縮性ガスの予冷、さらには反応器へ導入する気化した酸素の予熱にも利用でき、エネルギーの経済的活用の面からも好ましい結果が得られる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0020】実施例1

CuO-MnO₂触媒500gを充填した内径2.8cmの管型反応器へ、アンモニア3vol %、酸素3.1vol %、水蒸気93.9vol %の割合で各ガスを供給した。反応における温度は300℃、空間速度は3,000 /hr、圧力は0.5Kg/cm²-Gであった。このようにして反応器出口より得られた反応生成ガスを30℃に冷却し、分離したその気相部を分析した結

5

果、亜酸化窒素75.2vol %、窒素13.5vol %、酸素11.3 vol %であり、アンモニアは検出されなかった。一方、液相部を分析したところアンモニアは痕跡量であり、アンモニアの転化率は99%以上であった。

【0021】この反応生成ガスを過マンガン酸カリウムを含むアルカリ水溶液に通してNO_xを除去した。次いで10Kg/cm²-Gで、液体酸素を用いて約-80℃に冷却して亜酸化窒素を液化させ、気体として酸素および窒素を分離した。このようにして得られた亜酸化窒素の純度は99%以上であり、満足すべき品質であった。

【0022】この冷却時に気化した酸素量は反応に必要な量の95%に相当したので、新たに供給する酸素を今までの5%に減らし、残りの95%をこの気化した酸素に置

6

き換えて反応器へ供給した。このように亜酸化窒素を液化せしめるに用いた液体酸素を連続的に反応器へ供給して反応を継続した結果、同様の反応成績得られ、また得られた亜酸化窒素の品質も充分満足できるものであった。

【0023】

【発明の効果】アンモニア酸化法において、酸素および窒素等から亜酸化窒素を分離する際の冷媒として用いた液体酸素を、廃棄あるいは処理することなく水蒸気の下にアンモニアの酸化源として全量利用でき、分離・精製までを含め多くの面で総合的に亜酸化窒素を工業的に有利に製造し得る方法である。

10

フロントページの続き

(72)発明者 上田 宜孝

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

(72)発明者 下岡 政司

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内